

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: CHEN, Jong-Pyng et al. Conf.:  
Appl. No.: NEW Group:  
Filed: June 23, 2003 Examiner:  
For: LAYERED PROTON EXCHANGE MEMBRANE AND  
METHOD FOR PREPARING THE SAME

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

June 23, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

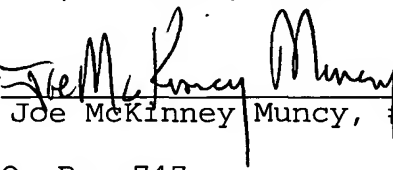
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
TAIWAN, R.O.C.	091138130	December 31, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

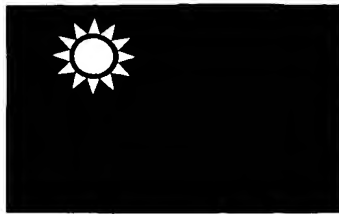
By   
Joe McKinney Muncy, #32,334

KM/sll  
0941-0761P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

CHEN, Jong-Ping et al.  
June 23, 2003  
B6LB, LLP



703) 205-3000  
0941-0701  
1 of 1

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE  
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS  
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，

其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this  
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 12 月 31 日  
Application Date

申請案號：091138130  
Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院  
Applicant(s)

局長  
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 4 月 30 日  
Issue Date

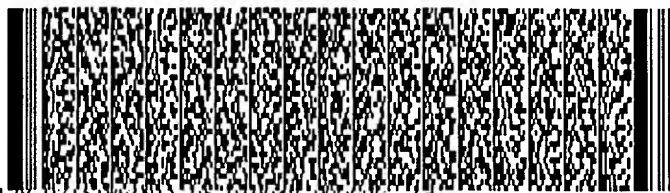
發文字號：09220429030  
Serial No.

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	積層質子交換膜、其製造方法以及包含該積層質子交換膜的直接甲醇進料型燃料電池
	英 文	Layered Proton Exchange Membrane and Method for Preparing the Same
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中文)	1. 陳中屏 2. 陳振鑾 3. 施志哲
	姓 名 (英文)	1. CHEN, JONG-PYNG 2. CHEN, JEN-LUAN 3. SHIH, CHIH-JER
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW
	住居所 (中 文)	1. 新竹市安康街四巷32號 2. 台北市杭州南路2段61巷19號2樓之3 3. 台南市北區成德里9鄰西門路4段171巷32號
	住居所 (英 文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	名稱或 姓 名 (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1.
	代表人 (中文)	1. 翁政義
	代表人 (英文)	1. Weng, Cheng-I



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中文)	4. 陳致源
	姓 名 (英文)	4. CHEN, CHIH-YUAN
	國 籍 (中英文)	4. 中華民國 TW
	住居所 (中 文)	4. 台南市大同路2段730巷12號
	住居所 (英 文)	4.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



四、中文發明摘要 (發明名稱：積層質子交換膜、其製造方法以及包含該積層質子交換膜的直接甲醇進料型燃料電池)

本發明提供一種積層質子交換膜，其包括一有機無機複合膜，包含無機質子導體以及有機高分子膜基材；以及一層或複數層質子交換膜。本發明亦提供一種製造上述積層質子交換膜的方法，其包括：(a)利用有機高分子基材摻雜無機質子導體形成有機無機複合膜；以及(b)將該有機無機複合膜與質子交換膜結合形成積層質子交換膜。

伍、(一)、本案代表圖為：第\_\_\_1\_\_\_\_\_圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

10～有機無機複合膜；

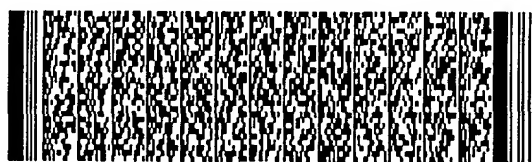
12～質子交換膜；

14～無機質子導體；

16～有機高分子膜基材。

陸、英文發明摘要 (發明名稱：Layered Proton Exchange Membrane and Method for Preparing the Same)

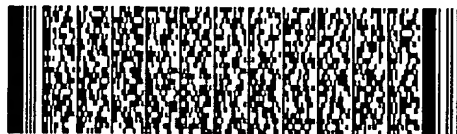
The invention provides a layered proton exchange membrane, comprising an organic, and inorganic complex membrane, and a layer or multiple layers of proton exchange membranes; wherein the organic and inorganic complex membrane comprises inorganic proton conducting substances and an organic polymer membrane. The method for preparing the layered proton exchange membrane, includes (a)



四、中文發明摘要 (發明名稱：積層質子交換膜、其製造方法以及包含該積層質子交換膜的直接甲醇進料型燃料電池)

陸、英文發明摘要 (發明名稱：Layered Proton Exchange Membrane and Method for Preparing the Same)

mixing inorganic proton conducting substances with an organic polymer membrane to form an organic and inorganic complex membrane; and (b) combining the organic and inorganic complex membrane with a proton exchange membrane.



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



## 五、發明說明 (1)

### 發明所屬之技術領域

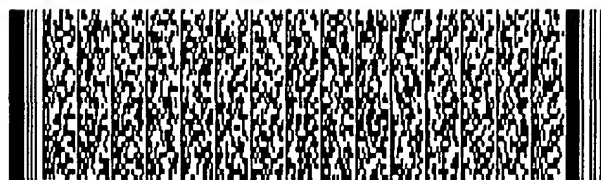
本發明有關於一種質子交換膜，特別有關一種作為甲醇進料型燃料電池之電池隔離膜的質子交換膜。

### 先前技術

近來質子交換膜(Proton Exchange Membrane, PEM)在電池隔離膜、電化學反應器、感測器的應用潛力備受重視。由DuPont公司所開發的Nafion® (Perfluorocarbon Sulphonic Acid Polymer)是目前較具實用性的質子交換膜材料，但目前的價格仍非常昂貴(美金800~1000/m<sup>2</sup>)，阻礙產品大規模的應用，且其材料特性並不適用於未來直接甲醇進料型燃料電池的系統，因此目前世界各國均積極開發替代性的質子交換膜。

直接甲醇進料型燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell; DMFC)係使用甲醇-水溶液做為電池之燃料，經由陽極觸媒反應產生電子和質子，電子進入外電路，質子則經由PEM傳送到陰極，與氧結合外電路來的電子經觸媒反應生成水。

目前DMFC用PEM使用上最大的問題在於甲醇與水為高度相容之分子且易與質子形成錯合物。氫離子(proton)為不含電子的離子，為一裸質子，由於其缺乏屏蔽原子核的電荷，質子會與它的周圍環境發生強烈的相互作用，形成錯合物；因此DMFC所使用的甲醇燃料容易在電池陽極與質





## 五、發明說明 (2)

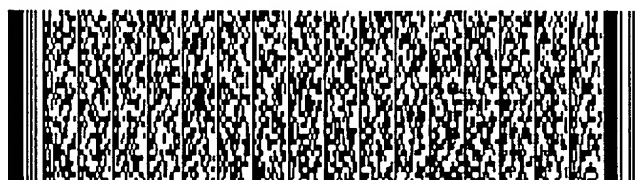
子結合在一起被帶過PEM，造成陽極燃料的流失，同時在陰極消耗觸媒及氧氣，並毒化陰極觸媒，降低其電極活性，此一現象稱為甲醇的穿透(methanol crossover)，此原因是造成DMFC效率不彰的重要原因之一。

PEM若需具備高質子傳導性，通常其化學結構會形成為一個強烈親水性(Hydrophilic)的環境，而親水性的環境便也是甲醇相當容易水和的環境，因此甲醇的穿透現象會明顯的提高；因此唯一的方法便是降低結構的親水性，或減小PEM離子基高親水團簇(cluster)的體積。不過從目前的研究文獻顯示，當PEM結構的親水性下降，伴隨而來的便是質子導電度的降低。由上可知DMFC用PEM所面臨的挑戰最大的困難點在於需同時具備高效率的質子傳導能力且對小分子之甲醇具高選擇性。但從化學結構上來分析，降低甲醇穿透的現象與提高質子之導電度，從結構上來看是相互衝突的，現有之單一材料無法滿足其需求。

目前習知技術中用於解決燃料在PEM中的穿透有下列方法：

1、降低PEM材料的離子基濃度或選用其他PEM替代材料：

PEM中離子基的濃度是決定PEM質子導電度的重要因素，但高離子基濃度之PEM亦在其結構中形成團簇，造成甲醇的穿透。因此有部分研究利用不同離子基濃度之PEM做成積層之結構，或利用含苯環之高分子加以磺酸化，來控制系統中離子基的濃度，降低甲醇的穿透。不過這些系統大多



### 五、發明說明 (3)

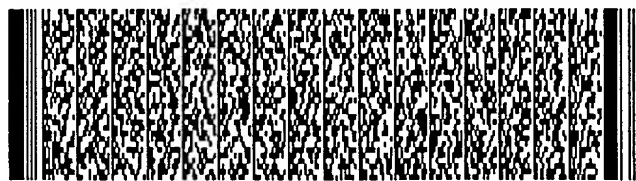
必須在高溫操作才會具較佳的質子導電度，或其質子導電度會隨著甲醇穿透的降低而降低。相關專利有US Patent No. 5525436、5716727、6025085、6099988、6124060、5599639皆為利用咪唑的雜環提供質子傳導性，但目前較適合使用於高溫無水的環境；另外US Patent No. 6365294則揭露 (polyphosphazene) 基材PEM；另外US Patent No. 6444343則揭露PSSA + PVDF交聯反應薄膜，具有低甲醇穿透。

#### 2、減低傳統PEM材料親水團簇的體積：

在PEM早期研究中，為了提高PEM在高溫使用的飽水性，或降低氫氧氣的穿透現象，部分文獻利用簡單的合成反應將無機金屬氧化物填充於PEM材料的團簇中，或直接與PEM材料摻混，期望藉由此種方式增強PEM在高溫的質子導電穩定性或降低燃料的穿透。近來，開始有文獻利用在相同的技術來降低DMFC中甲醇的穿透率。實驗結果顯示該方法會降低部分甲醇在PEM中的穿透，但通常較難有大幅改善；因為減低PEM材料團簇的體積也等於同時減少質子的傳導路徑，而造成導電度的下降。相關專利有US Patent No. 4687715、5849428、5919583、6059943、5795796以及6447943。

#### 3、改變PEM材料傳遞質子的方式：

改變質子傳導的方式，是希望將質子從原來在PEM中以離子基傳導進行的方式改變成微粒用無機物固態酸基的質子跳躍方式 (Hopping Mechanism) 進行傳導。但由於有機



#### 五、發明說明 (4)

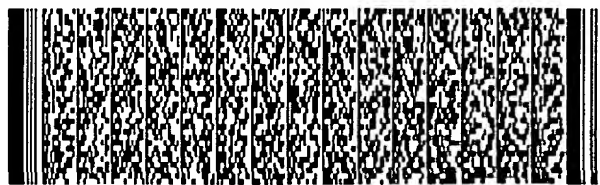
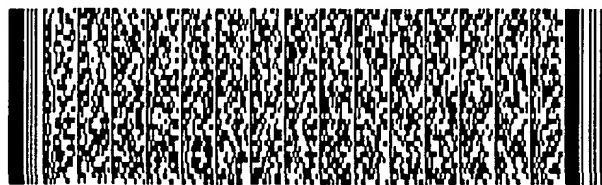
材料較難具備此一特性，而無機材料在成膜的加工性上一直有其先天的阻礙，另外室溫下具高質子導電度之無機材料有限，且多易溶於水，穩定性不佳。因此上述方式目前並無明顯的突破進展；相關專利有US Patent No. 4594297、4380575 以及WO 9852243。

#### 發明內容

有鑑於此，本發明的目的就在於提供一種同時具備質子導電度以及高甲醇選擇性之積層質子交換膜(PEM)材料以及其製造方法。

為達成上述目的，本發明提供一種積層質子交換膜，其結構特徵為利用一層具高甲醇選擇性之有機無機複合膜以及至少一層高質子導電度PEM做積層壓合而成。上述積層質子交換膜之構造如第1圖所示，包括：一有機無機複合膜10，包含無機質子導體14以及有機高分子膜基材16；以及一層或複數層質子交換膜12。

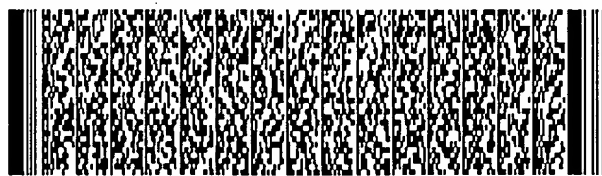
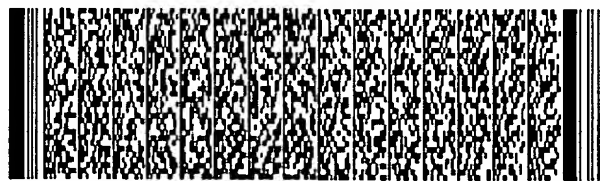
適用於本發明之具高質子傳導度之質子導體 (Proton Conductor) 的無機填充料例如有 $H_3O^+ \beta''$ -氧化鋁( $H_3O^+ \beta''$ -alumina)、 $Sb_2O_5 \cdot 5.4H_2O$ 、H-modenite、雜多酸(heteropoly acid)、沸石(Zeolite)、磷酸鋯(zirconium phosphate)、二氧化矽(silicon oxide)，氧化鈦(titanium oxide)、鎢酸(tungsten acid)、硫酸鋯(sulfated zirconia)、硫酸鋁(sulfated alumina)、硫酸氧化鈦(sulfated titanium oxide)、硫酸氧化鈦鋁



#### 五、發明說明 (5)

(sulfated titanium-aluminum oxide)。等材料，在室溫下的質子導電度介於 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{S/cm}$ 之間，與傳統PEM的質子導電度 $5 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 相近。如果能在適當的基材上成長此類薄膜，或者與高分子物質形成複合膜，藉由其結構中的固態酸基傳導質子，破壞甲醇與質子間的交互作用。使得甲醇在此過程之中不會與質子依附而共同穿越PEM。接著，此一高甲醇選擇性有機無機複合膜再與另一高質子導電度之PEM積層壓合，使此一積層PEM之質子導電度仍維持一定水準。

本發明之積層質子交換膜，其中有機高分子膜基材為具有質子導電性之聚合物；該有機高分子膜基材以及該質子交換膜之基材為具有陽離子交換基之聚合物，可舉例如聚苯乙烯接枝之聚偏二氟乙烯樹脂(PVDF-g-PS)、磺化聚N-乙烯卡唑接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-S-poly(N-vinyl carbazole)]、聚乙烯磷酸接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-poly(vinyl phosphonic acid)]、聚4-乙烯苯甲酸接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-poly(4-vinylbenzoic acid)]、磺化聚2-乙烯萘接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-S-poly(2-vinylnaphthalene)]、磺化聚9-乙烯蒽接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-S-poly(9-vinyl anthracene)]。上述陽離子交換基為磺酸鹽(Sulfonate)、羧酸鹽(carboxylate)、磷酸鹽(phosphonate)、亞醯胺(imide)、硫亞醯胺(sulfonimide)或磺胺



## 五、發明說明 (6)

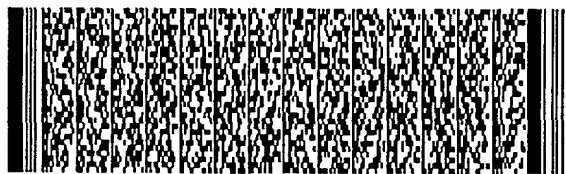
(sulfonamide)。

上述積層質子交換膜中有機高分子膜基材還可添加含氟樹脂形成複合膜；適合之含氟樹脂為聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯/一氯三氟乙烯共聚物、具偏二氟乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯三聚合物或聚一氯三氟乙烯。除了含氟樹脂，有機高分子膜基材還可添加非含氟樹脂形成複合膜。上述非含氟樹脂為聚丙烯酸酯(polyacrylate)、聚酯(polyester)、聚醚醚丙酮(polyetheretherketone)、聚砜(polysulfone)、聚醚(polyether)、聚醯胺(polyamide)、聚亞苯基氧化物(polyphenylene oxide)或聚乙烯氧化物(polyethylene oxide)。上述含氟樹脂或非含氟樹脂係先單獨成膜後再與該有機高分子膜基材熱壓形成積層膜。

根據本發明之積層質子交換膜，其中有機無機複合膜之甲醇穿透率低於 $10^{-7}$  cm/s，且有機無機複合膜之質子導電度至少為 $10^{-4}$  S/cm。

再者，本發明之積層質子交換膜除了如第1圖之構造外，亦可如第2圖般，由多層質子交換膜12加上有機無機複合膜10所構成，但上述有機無機複合膜必須在整體的一側。

本發明亦提供一種製造積層質子交換膜的方法，其包括：(a)利用有機高分子基材摻雜無機質子導體形成有機無機複合膜；以及(b)將該有機無機複合膜與質子交換膜結合形成積層質子交換膜。上述步驟(a)之有機高分子



##### 五、發明說明 (7)

基材與無機導電材料的摻混是藉由物理摻混、化學交聯、UV光照交聯或溶膠-凝膠方式形成。而步驟(b)之有機無機複合膜與質子交換膜之結合方式為熱壓法、化學交聯或UV光照交聯。上述方法還包括將陽離子交換基導入該積層質子交換膜。

根據上述方法，上述質子交換膜可為複數層，且該有機無機複合膜是位於積層質子交換膜的一側。在步驟(b)還可視需要結合一接著膜在有機無機複合膜以及質子交換膜之間。

本發明亦提供一種直接甲醇進料型燃料電池，包括：陽極；陰極以及一積層質子交換膜；該積層質子交換膜係由一層包含無機質子導體以及有機高分子膜基材的有機無機複合膜以及複數層質子交換膜壓合而成。

根據本發明製得之質子交換膜，其特徵在於：改變過去利用金屬氧化物（如氧化矽、氧化鋯、氧化鈦）的填充方法，直接利用高質子導電度之質子導體部分取代原先利用PEM離子基的質子傳導方式，因而降低甲醇的穿透，且質子導體部會溶解於水中。

質子傳導所選用的高分子材料成本低廉，且較習知全氟化高分子材料容易製作及使用。

利用積層膜的技術，結合另一高質子導電度之PEM，使此材料之質子導電度不會因無機物的導入而降低。利用非全氟化高分子材料較易與其他有機材料接合而形成複合膜，藉由有機多層膜技術進一步降低甲醇之穿透性。



## 五、發明說明 (8)

為了讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，作詳細說明如下：

### 實施方式

#### 實施例1

將40g 苯乙烯單體（純度99.9%）加於40g之聚偏二氟乙烯樹脂後攪拌均勻得到一混合物（PVDF-g-PS），再以Co-60進行輻射照射使其接枝反應，並控制其照射劑量為25kGy。

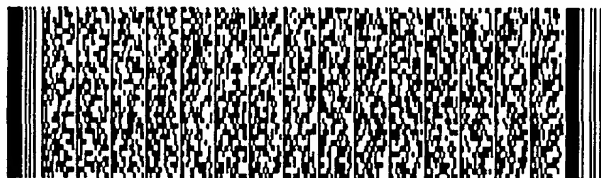
將上述PVDF-g-PS粗產物以乙酸乙酯進行索格利特提取（Soxhlet extraction）處理除去未反應之單體及苯乙烯均聚物，於室溫或加熱乾燥下得到白色產物PVDF-g-PS，接枝重量百分比依接枝反應條件不同在20～100%之間，本實施例為62.5wt%。

將6.9g的PVDF-g-PS與12.5g之聚偏二氟乙烯樹脂及10mg氟素界面活性劑FC-430加入並溶解於20ml之1-甲基-2-吡咯烷酮（1-Methyl-2-pyrrolidone）。

在PVDF-g-PS溶液中添加入5Phr之H-form Y-沸石（H-form Y-Zeolite），物理摻混16hr至完全混合均勻。以澆鑄薄膜（Cast Film）方法在130℃加熱下形成有機無機複合膜。

將上述有機無機複合膜與另兩個含不同接枝度（40wt%以及80wt%）之PVDF-g-PS進行熱壓合而得積層膜。

接著以氯磺酸在25℃下進行磺化反應，反應時間依膜



##### 五、發明說明 (9)

厚度而異，本實施例為8hr。磺化後先後以四氫呋喃 (tetrahydrofuran) 及水清洗，再於80℃真空下乾燥6小時而得積層質子交換膜。上述積層質子交換膜之導電度、甲醇穿透度以及其比值列於表1。

表1

	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	導電度 ( S/cm )	甲醇穿透度	導電度/穿透度 ( C/P )
Nafion 117	195	$1.50 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-6}$	5770
MRL424/ ( MRL279/ 沸石 ) MRL425	200	$4.19 \times 10^{-3}$	$5.31 \times 10^{-7}$	7890

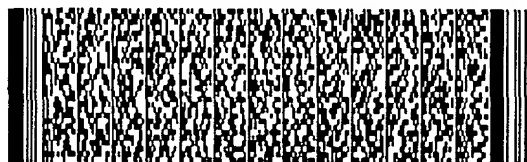
Note: Nafion 117 表示市售之質子交換膜；MRL424、425

分別表示不同接枝度的PVDF-g-PS；MRL279/沸石表示本實施例製得的有機無機複合膜。

##### 實施例2

將40g苯乙烯單體（純度99.9%）加入40g的聚偏二氟乙烯樹脂後攪拌均勻得到一混合物（PVDF-g-PS），再以Co-60進行輻射照射使其接枝反應，並控制其照射劑量為25kGy。

將上述PVDF-g-PS粗產物以乙酸乙酯進行（Soxhlet extraction）處理除去未反應之單體及苯乙烯均聚合物，於是溫或加熱乾燥下得到白色產物PVDF-g-PS，接枝重量百分比依接枝反應條件不同在20~100%之間，本實施例





## 五、發明說明 (10)

為62.5wt%。

將6.9g的PVDF-g-PS與12.5g之聚偏二氟乙烯樹脂及10mg的氟素界面活性劑FC-430加入並溶解於20ml的1-甲基-2-吡咯烷酮(1-Methyl-2-pyrrolidone)。

在PVDF-g-PS溶液中添加入16Phr之H-form Y-沸石(H-form Y-Zeolite)，物理摻混16hr至完全混合均勻。以澆鑄薄膜(Cast Film)方法在130℃加熱下形成有機無機複合膜。

將上述有機無機複合膜再澆鑄一層Nafion(接著膜)並與另一層不同接枝度(62.5wt%)之PVDF-g-PS進行熱壓合而得積層膜。

接著以氯磺酸在25℃下進行磺化反應，反應時間依膜厚度而異，本實施例為8hr。磺化後先後以四氫呋喃(tetrahydrofuran)及水清洗，再於80℃真空下乾燥6小時而得積層質子交換膜。上述積層質子交換膜之導電度、甲醇穿透度以及其比值列於表2。

表2

	厚度( $\mu$ m)	導電度(S/cm)	甲醇穿透度	導電度/穿透度(C/P)
Nafion 117	195	$1.50 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-6}$	5770
(MRL279/沸石3A)/Nafion117/MRL279	80	$8.39 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-7}$	24700

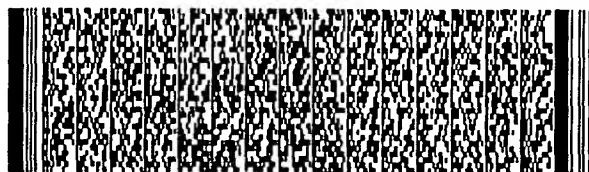
Note: Nafion 117 表示市售之質子交換膜；MRL279/沸石表示本實施例製得的有機無機複合膜。



#### 五、發明說明 (11)

根據本發明之積層質子交換膜以及其製法，如上述實施例所示可得到符合需求之質子傳導度以及低甲醇穿透性的質子交換膜，且所選用的高分子材料成本低廉，較習知全氟化高分子材料容易製作及使用，因此在製作上，亦符合經濟效益。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



圖式簡單說明

第1圖係繪示本發明之積層質子交換膜的剖面圖。

第2圖係繪示本發明之積層質子交換膜的另一範例剖面圖。

符號說明

- 10 ～ 有機無機複合膜；
- 12 ～ 質子交換膜；
- 14 ～ 無機質子導體；
- 16 ～ 有機高分子膜基材。



## 六、申請專利範圍

1. 一種積層質子交換膜，其包括：

一有機無機複合膜，包含無機質子導體以及有機高分子膜基材；以及

一層或複數層質子交換膜。

2. 如申請專利範圍第1項所述之積層質子交換膜，其中該無機質子導體為 $H_3O^+ \beta''$ -氧化鋁( $H_3O^+ \beta''$ -alumina)、 $Sb_2O_5 \cdot 5.4H_2O$ 、H-modenite、雜多酸(heteropoly acid)、沸石(Zeolite)、磷酸鋯(zirconium phosphate)、二氧化矽(silicon oxide)，氧化鈦(titanium oxide)、鎢酸(tungsten acid)、硫酸鋯(sulfated zirconia)、硫酸鋁(sulfated alumina)、硫酸氧化鈦(sulfated titanium oxide)或硫酸氧化鈦鋁(sulfated titanium-aluminum oxide)。

3. 如申請專利範圍第1項所述之積層質子交換膜，其中該有機高分子膜基材為具有質子導電性之聚合物。

4. 如申請專利範圍第1項所述之積層質子交換膜，其中該有機高分子膜基材以及該質子交換膜之基材為具有陽離子交換基之聚合物。

5. 如申請專利範圍第1項所述之積層質子交換膜，其中該有機高分子膜基材以及該質子交換膜之基材為具有陽離子交換基之聚苯乙烯接枝之聚偏二氟乙烯樹脂(PVDF-g-PS)、磺化聚N-乙烯卡唑接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-S-poly(N-vinylcarbazole)]、聚乙烯磷酸接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-poly(vinyl phosphonic



#### 六、申請專利範圍

acid)]、聚4-乙烯苯甲酸接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-poly(4-vinylbenzoic acid)]、磺化聚2-乙烯萘接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-S-poly(2-vinylnaphthalene)]、磺化聚9-乙烯蒽接枝之聚偏二氟乙烯樹脂[PVDF-g-S-poly(9-vinylanthracene)]。

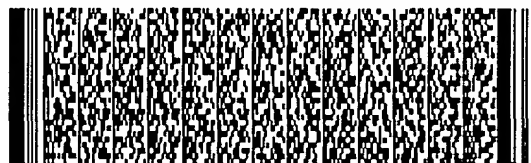
6. 如申請專利範圍第5項所述之積層質子交換膜，其中該陽離子交換基為磺酸鹽(Sulfonate)、羧酸鹽(carboxylate)、磷酸鹽(phosphonate)、亞醯胺(imide)、硫亞醯胺(sulfonimide)或磺胺(sulfonamide)。

7. 如申請專利範圍第1項所述之積層質子交換膜，其中該有機高分子膜基材還添加含氟樹脂而形成複合膜。

8. 如申請專利範圍第6項所述之積層質子交換膜，其中該含氟樹脂為聚偏二氟乙烯、聚偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚合物、聚偏二氟乙烯/一氯三氟乙烯共聚合物、具偏二氟乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯三聚合物或聚一氯三氟乙烯。

9. 如申請專利範圍第1項所述之積層質子交換膜，其中該有機高分子膜基材還添加非含氟樹脂而形成複合膜。

10. 如申請專利範圍第9項所述之積層質子交換膜，其中該非含氟樹脂為聚丙烯酸酯(polyacrylate)、聚酯(polyester)、聚醚醚丙酮(polyetheretherketone)、聚砜(polysulfone)、聚醚(polyether)、聚醯胺(polyamide)、聚亞苯基氧化物(polyphenylene oxide)或



## 六、申請專利範圍

聚乙烯氧化物(polyethylene oxide)。

11. 如申請專利範圍第1項所述之積層質子交換膜，其中該有機無機複合膜之甲醇穿透率低於 $10^{-7}$ cm/s。

12. 如申請專利範圍第1項所述之積層質子交換膜，其中該有機無機複合膜之質子導電度至少為 $10^{-4}$ S/cm。

13. 一種製造積層質子交換膜的方法，其包括：

(a) 利用有機高分子基材摻雜無機質子導體形成有機無機複合膜；以及

(b) 將該有機無機複合膜與質子交換膜結合形成積層質子交換膜。

14. 如申請專利範圍第13項所述之製造積層質子交換膜的方法，其中該步驟(a)之有機高分子基材與無機質子導體材料的摻混是藉由物理摻混、化學交聯、UV光照交聯或溶膠-凝膠方式形成。

15. 如申請專利範圍第13項所述之製造積層質子交換膜的方法，其中該步驟(b)之有機無機複合膜與質子交換膜之結合方式為熱壓法、化學交聯或UV光照交聯。

16. 如申請專利範圍第13項所述之製造積層質子交換膜的方法，其中該質子交換膜可為複數層，且該有機無機複合膜是位於積層質子交換膜的一側。

17. 如申請專利範圍第13項所述之製造積層質子交換膜的方法，其中步驟(b)還包括結合一接著膜在有機無機複合膜以及質子交換膜之間。

18. 如申請專利範圍第13項所述之製造積層質子交換



#### 六、申請專利範圍

膜的方法，其中還包括將陽離子交換基導入該積層質子交換膜。

19. 一種直接甲醇進料型燃料電池，包括：

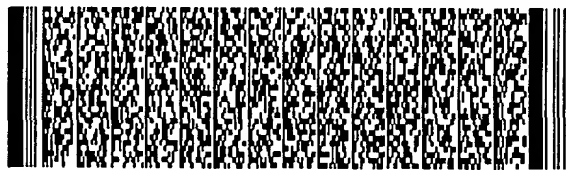
陽極；

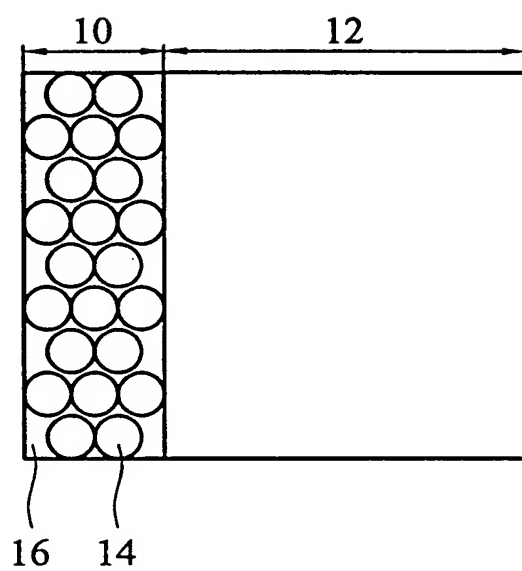
陰極；以及

一積層質子交換膜，其中該積層質子交換膜係由一層包含無機質子導體以及有機高分子膜基材的有機無機複合膜以及複數層質子交換膜壓合而成。

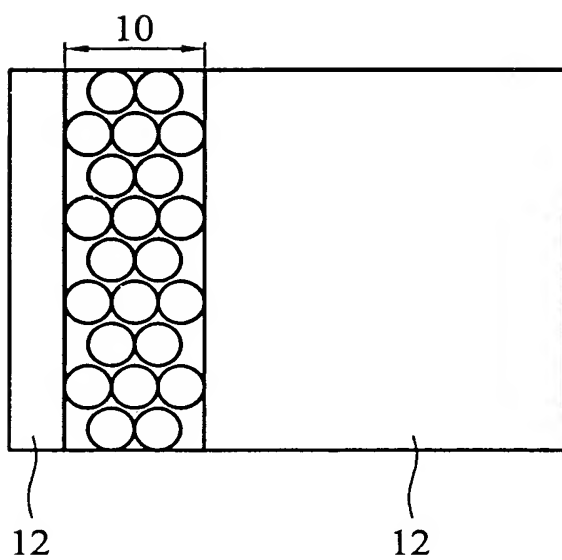
20. 如申請專利範圍第19項所述之直接甲醇進料型燃料電池，其中該有機無機複合膜之甲醇穿透率低於 $10^{-7}$  cm/s。

21. 如申請專利範圍第19項所述之直接甲醇進料型燃料電池，其中該有機無機複合膜之質子導電度至少為 $10^{-4}$  S/cm。





第 1 圖




第 2 圖





This image shows a high-contrast, black and white scan of a textured surface, likely the cover or endpaper of an old book. The texture is dense and irregular, with many small, dark, and light patches. A vertical strip of lighter, possibly white, material is visible along the right edge, which might be a hinge or a piece of tape. The overall appearance is grainy and aged.




1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 26



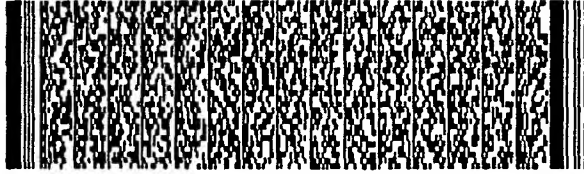
100



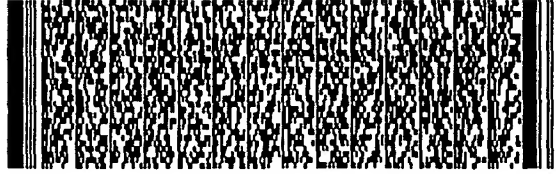
100



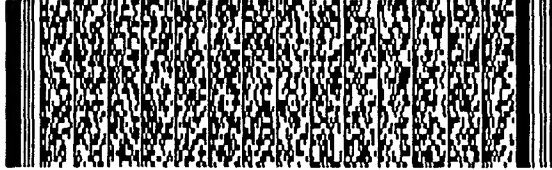
第 10/21 頁



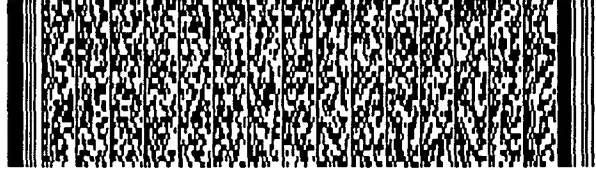
第 11/21 頁



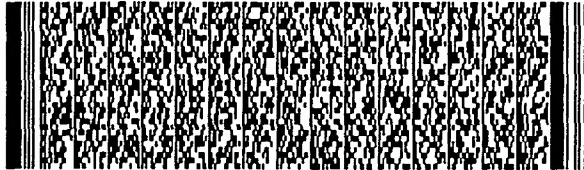
第 11/21 頁



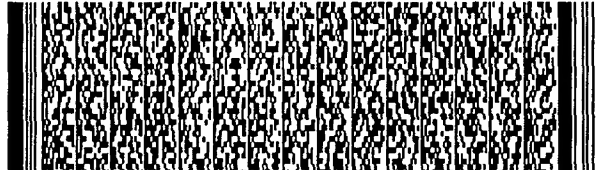
第 12/21 頁



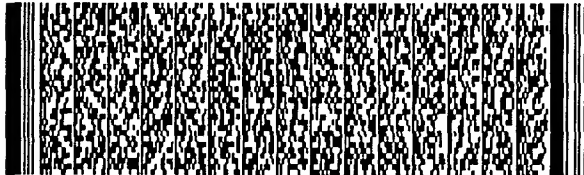
第 12/21 頁



第 13/21 頁



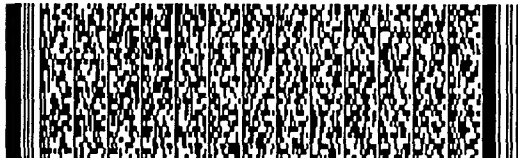
第 13/21 頁



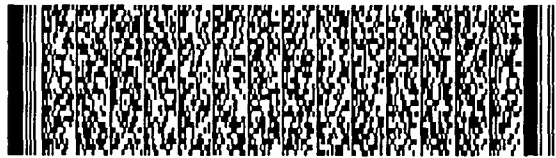
第 14/21 頁



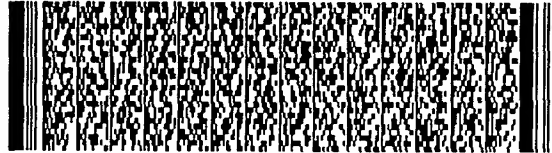
第 14/21 頁



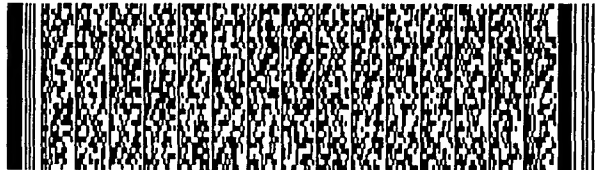
第 15/21 頁



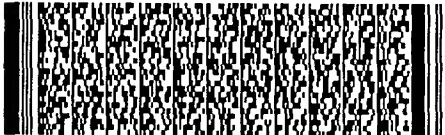
第 15/21 頁



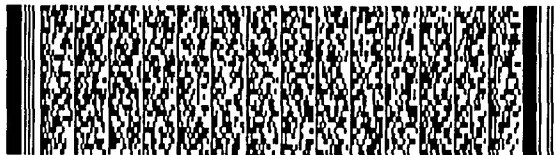
第 16/21 頁



第 17/21 頁



第 18/21 頁



第 18/21 頁



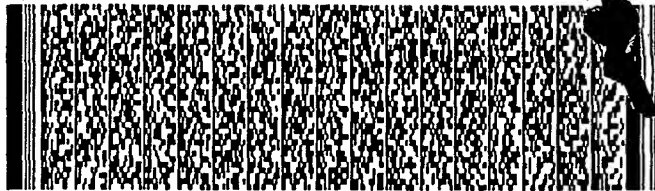
第 19/21 頁



第 19/21 頁



第 20/21 頁



第 21/21 頁

